

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113599 A1

(51) 国際特許分類: D01F 6/86

[JP/JP]; 〒1910065 東京都日野市旭が丘四丁目 3 番
2 号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008940

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 18 日 (18.06.2004)

(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒1000011 東
京都千代田区内幸町二丁目 1 番 1 号 株式会社 帝人知
的財産センター内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-175788 2003 年 6 月 20 日 (20.06.2003) JP
特願 2003-329584 2003 年 9 月 22 日 (22.09.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人ファ
イバー株式会社 (TELJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 溝端 斉治 (MI-
ZOHATA, Seiji) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉
田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業
所内 Ehime (JP). 牧野 昭二 (MAKINO, Shoji) [JP/JP];
〒7918041 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人テ
クノプロダクツ株式会社 松山製造所内 Ehime (JP).
森岡 茂 (MORIOKA, Shigeru) [JP/JP]; 〒7918041 愛
媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式
会社 松山事業所内 Ehime (JP). 内田 正夫 (UCHIDA,
Masao) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町
7 7 番地 帝人テクノプロダクツ株式会社 松山製
造所内 Ehime (JP). 永阪 文惣 (NAGASAKA, Bunsow)

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYETHER ESTER ELASTIC FIBER AND FABRICS AND CLOTHES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエーテルエステル弾性繊維及びこれを用いた布帛、衣料

(57) Abstract: An elastic fiber which is made of a polyether ester elastomer comprising polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and containing a specific metal organosulfonate in a state copolymerized therewith and exhibits a moisture absorption of 5% or above at 35°C and 95%RH and an elongation on water absorption of 10 % or above. Since the elastic fiber is excellent in moisture absorption characteristics and stretches and shrinks remarkably and reversibly in accordance with the absorption and desorption of water, comfortable fabrics can be made of the elastic fiber. Further, the elastic fiber is recyclable.

(57) 要約: 特定の有機スルホン酸金属塩を共重合した、ポリブチレンテレフタレートハードセグメントとしポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーからなる弾性繊維であって、35°C 95%RHでの吸湿率を5%以上、吸水伸長率を10%以上であるポリエーテルエステル弾性繊維とする。上記ポリエーテルエステル弾性繊維は、吸湿性が良好であり、吸放水により可逆的に大きく伸縮するため、該弾性繊維から快適性に優れた布帛が得られ、また、リサイクルが可能である。

WO 2004/113599 A1

明 細 書

ポリエーテルエステル弾性繊維及びこれを用いた布帛、衣料

5 技術分野

本発明は、吸放湿性が良好であり、吸放水により可逆に伸縮し、特にスポーツ用途やインナー用途などにおいて従来にない快適性を発現する布帛が得られるポリエーテルエステル弾性繊維に関するものである。

10 背景の技術

従来、衣料用や産業資材用の弾性繊維としては、ポリウレタン弾性繊維が主に用いられているが、耐熱性、耐薬品性、耐候（光）性が劣るという欠点がある。また、製造上、乾式紡糸プロセスが必要なため、溶剤回収が必要であり、低生産性、エネルギー多消費性であるという問題がある。更に、ポリウレタン弾性繊維はリサイクルが困難であり、燃焼時には有害ガスを発生するなどといった、今後の循環型社会の到来に向けて多くの課題を有している。

このような背景のもと、熔融紡糸が可能な、ポリアルキレンテレフタレートのような高結晶性のポリエステルをハードセグメントとし、ポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステル弾性繊維が、高生産性であること、耐熱性、耐熱セット性に優れることなどの利点を活かし実用化されている。さらに、リサイクルが可能で、有害ガスの発生もないことから、循環型社会に適した弾性繊維として今後の発展が期待されている（例えば、特公昭47-14054号公報、特開昭48-10346号公報、特開昭57-77317号公報など）。

かかるポリエーテルエステル弾性繊維としては、弾性的性能がポリウレタン弾性繊維に匹敵できるものとして、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート、ソフトセグメントとしてポリオキシブチレングリコールを用いたポリエーテルエステル弾性繊維などが使用されている。しかしながら、これらのハードセグメント及びソフトセグメントはいずれも一般的には疎水性であり、吸湿性や

吸水性などの親水性を有するポリエーテルエステル弾性繊維では実用化されているものはほとんど皆無である。

一方、国際公開第00/47802号パンフレットには、吸湿性能を付与した弾性繊維が提案されているが、吸水率500～4,000重量%の吸水性樹脂を含有したポリウレタン弾性体の具体例が記載されているに過ぎない。

また、従来提案されているように繊維自身に吸湿性を持たせるだけでは、これを布帛あるいはさらに衣服として、その快適性を向上させるのには限界があり、さらに新しい機能を持つ弾性繊維が求められている。

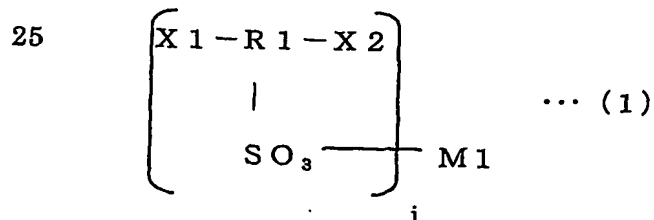
10 発明の開示

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、吸湿性が良好であり、吸放水により可逆的に大きく伸縮して、快適性に優れた布帛が得られる、リサイクル可能なポリエーテルエステル弾性繊維およびこれを用いた布帛、衣料を提供することにある。

15 本発明者らは、かかる背景の技術に鑑み検討を重ねた結果、本発明の目的は、次に示すポリエーテルエステル弾性繊維に達成できることを見出した。

1. ポリブチレンテレフタレートハードセグメントとしポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーからなる弾性繊維であって、35℃95%RHでの吸湿率が5%以上、吸水伸長率が10%以上であることを特徴とするポリエーテルエステル弾性繊維。

2. ポリエーテルエステルエラストマーに、下記一般式(1)で表される有機スルホン酸金属塩が共重合されており、かつ弾性繊維の固有粘度が0.9以上である、1に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

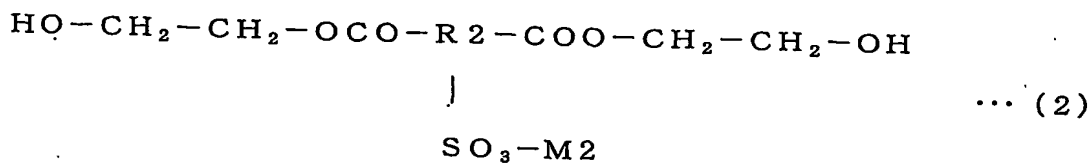


(式中、R1は芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基、X1はエステル形成

性官能基、X 2はX 1と同一もしくは異なるエステル形成性官能基あるいは水素原子、M 1はアルカリ金属またはアルカリ土類金属、jは1または2を示す。）

3. 弾性繊維の沸水収縮率が10%以上である、2に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

5 4. 有機スルホン酸金属塩が、下記一般式(2)で表される化合物である、2に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。



(式中、R 2は芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基、M 2はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)

15 5. 有機スルホン酸金属塩の共重合量が、ポリエーテルエステルエラストマーを構成する酸成分を基準として0.1~20モル%の範囲である、2に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

6. 弾性繊維が示差走査型熱量計により得られるDSC曲線で2つの結晶融解ピークを有し、低温側の結晶融解ピーク高さHm1と高温側の結晶融解ピーク高さHm2との比Hm1/Hm2が0.6~1.2の範囲であり、破断伸度が400%以上である、1に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

20 7. 2つの結晶融解ピークの、低温側の結晶融解ピーク温度Tm1と高温側の結晶融解ピーク温度Tm2が、下記式を満足する、6に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

$$200^{\circ}\text{C} \leq T_{m1} < T_{m2} \leq 225^{\circ}\text{C}$$

25 8. ハードセグメント：ソフトセグメントの比率が、重量を基準として30：70~70：30の範囲である、1、2、6のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

9. 弾性繊維の表面に、該繊維重量を基準として0.5~5.0重量%の油剤が付着しており、該油剤において、鉱物油、シリコーン、及び脂肪族エステルからなる群より選らばれる少なくとも1種の平滑剤が該油剤の70~100重量%

を、エーテル系又はエステル系のノニオン界面活性剤が該油剤の0～30重量%を占めている、1、2、6のいずれかに記載のポリエーテルポリエステル弾性繊維。

10. 油剤の30℃における粘度が、 $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ である、
5 9に記載のポリエーテルポリエステル弾性繊維。

11. 1、2、6のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維を少なくとも一部に用いてなる布帛。

12. 1、2、6のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維を少なくとも一部に用いてなる衣料。

10 13. 1、2、6のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維を少なくとも一部に用いてなる下着、スポーツウェア、裏地、ストッキング、靴下。

発明を実施するための最良の形態

本発明の弾性繊維は、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、
15 ポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーからなる弾性繊維である。

ハードセグメントであるポリブチレンテレフタレートは、ブチレンテレフタレート単位を少なくとも70モル%以上含有することが好ましい。ブチレンテレフタレートの含有率は、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。
20

上記ポリブチレンテレフタレートには、本発明の目的の達成が実質的に損なわれない範囲内で他の成分が共重合されていてもよい。他の共重合成分としては、ジカルボン酸成分では、例えばナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルキシエタンジカルボン酸、 β -ヒドロキシエトキシ安息香酸、*p*-オキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸のような芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸成分を挙げることができる。さらに、トリメリット酸、ピロメリット酸、のような三官能性以上のポリカルボン酸を共重合成分として用いても良い。また、ジオール成分では、例えばトリメチレングリコール、エチレングリコール、シクロヘキサン-1,
25

4-ジメタノール、ネオペンチルグリコールのような脂肪族、脂環族、芳香族のジオール成分を挙げることができる。さらに、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのような三官能性以上のポリオールを共重合成分として用いてもよい。

- 5 一方、ソフトセグメントであるポリオキシエチレングリコールは、オキシエチレングリコール単位を少なくとも70モル%以上含有することが好ましい。オキシエチレングリコールの含有量は、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。上記ポリオキシエチレングリコールには、本発明の目的の達成が実質的に損なわれない範囲内で、例えば、プロピレングリコール、
10 テトラメチレングリコール、グリセリンなどが共重合されていてもよい。

上記ポリオキシエチレングリコールの数平均分子量としては、400~8000が好ましく、なかでも1000~6000が特に好ましい。

- 本発明においては、ハードセグメント：ソフトセグメントの重量比率は、70：30~30：70の範囲にあることが好ましく、より好ましくは60：40~4
15 0：60の範囲である。ハードセグメントの重量比率が70%を超えると、弾性繊維の伸度が低くなり、高ストレッチ用途に使用することが難しくなり、吸湿性が低下する傾向にある。また、ハードセグメントの重量比率が30%未満であると、ポリブチレンテレフタレート結晶部の割合が低くなるため強度が低下する傾向にあり、添加したポリオキシエチレングリコールをすべて共重合させることが
20 困難となり、精練・染色などの高次加工工程や、製品として使用される場合の洗濯堅牢性が劣ったものになりやすい。

- 本発明においては、弾性繊維の35℃95%RHでの吸湿率が5%以上、吸水伸長率が10%以上であることが肝要である。これにより、かかる弾性繊維からなる織編物は、汗などを吸水した際には繊維が伸長し織編物の目が開いて衣料内
25 部の湿度を逃がし、乾燥した際には繊維は収縮してもとの長さに戻り、織編物の目が詰まって、衣料内部の湿度を逃がさない、いわゆる自己調節機能を有する、快適性に優れた布帛となる。

吸湿率が5%未満では、ベタツキ感、ムレ感があり、吸水伸長率が10%未満では、吸放水による可逆的伸長収縮特性が不十分となり、織編物の目が十分に開

いたり閉じたりせず、快適性に優れた布帛が得られない。一方、前述したポリエステルエステルからなる本発明の弾性繊維においては、上記の、吸湿率あるいは吸水伸長率が大きくなり過ぎると、弾性性能、耐熱性、耐候(光)性、耐薬品性などが悪化する傾向がある。このため、吸湿率は5～45%の範囲が好ましく、より好ましくは10～40%の範囲である。また、吸水伸長率は10～100%の範囲が好ましく、より好ましくは10～80%の範囲であり、さらに好ましくは15～60%の範囲である。

本発明においては、弾性繊維の表面に、該繊維重量を基準として0.5～5.0重量%の油剤が付着しており、該油剤において、鉱物油、シリコーン、及び脂肪族エステルからなる群より選らばれる少なくとも1種の平滑剤が該油剤の70～100重量%を占めていることが好ましい。

上記の鉱物油、シリコーン、脂肪族エステルといった平滑剤は弾性繊維を膨潤させることが少なく、これに起因する摩擦増大や力学的特性の低下がなく、製糸工程や後加工工程での工程安定性が良好となる。これらの平滑剤の含有量(複数種を用いる場合はこれらの合計の含有量)は、70～100重量%とすることで、製糸時の走行安定性が向上し、糸の異常伸長やスカムの発生を抑制することができる。

上記の鉱物油としては、30℃における粘度が $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ であるものが好ましく、かかる粘度範囲の鉱物油は、保存中に該鉱物油が揮散して弾性繊維上の油剤組成比率が変化することが少なく、高い平滑性を維持できる。また、シリコーンは、ポリジメチルシシロキサンであることが好ましく、30℃におけるその粘度は鉱物油の場合と同様の理由により $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ であるものが好ましい。さらに、上記の脂肪族エステルとしては、脂肪酸モノアルキルエステル、脂肪族ジカルボン酸ジアルキルエステル、脂肪族多価アルコールのモノもしくは多脂肪酸エステル等の化合物であり、分子量250～550の範囲のものが好ましい。かかる分子量の範囲とすることで、高い平滑性を維持することができる。好ましく用いられる脂肪族エステルとしては、例えば脂肪酸モノアルキルエステルとしては、オクチルオクタノエート、オクチルステアレート、イソトリデシルラウレート、イソトリデシルオレート、ラウリルオレ

ートなどがあげられ、脂肪族ジカルボン酸ジアルキルエステルとしては、ジイソオクチルアジペートなどがあげられ、脂肪族多価アルコールのモノもしくは多脂肪酸エステルとしては、トリメチロールプロパントリオクタネートなどがあげられる。なかでも、脂肪酸モノアルキルエステルが好ましい。

- 5 一方、エーテル系又はエステル系のノニオン界面活性剤は、30℃における粘度が $8 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ であるものが好ましい。好ましく用いられるエーテル系ノニオン界面活性剤としては、例えばポリアルキレングリコールアルキルエーテル、ポリアルキレングリコールアリールエーテルなどがあげられ、
- 10 エステル系ノニオン界面活性剤としては多価アルコール部分エステルのアルキレンオキサイド付加物等が例示され、なかでもポリアルキレングリコールアルキルエーテルが好ましい。この際アルキル基の炭素数は8～20の範囲が、弾性繊維が膨潤しにくく、高い平滑性も同時に達成できる。ポリアルキレングリコール鎖のアルキレン基の炭素数は炭素数2～3、特に2が好ましく、その連鎖数（アルコールへのエチレンオキサイドの付加モル数）は3～20の範囲が適当である。
- 15 この連鎖数の範囲とすることで、上記の鉱物油、シリコーン又は脂肪族エステルからなる平滑剤との相溶性が低下しない。

- なお、前述した鉱物油、シリコーンなどが、その30℃における粘度が $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ の場合は、上記のエーテル系又はエステル系のノニオン界面活性剤は必ずしも油剤に含まれていなくてもよいが、上記粘度が $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ を越えるような場合は、該ノニオン界面活性剤が30重量%以下含まれていることが取扱い性の点で好ましい。
- 20

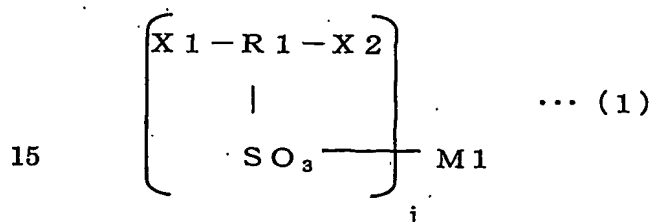
- 本発明で用いられる油剤は、上記の成分から構成されるものであるが、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲内で他の配合剤を少量添加してもよい。例えば他のノニオン界面活性剤、アニオン性又はカチオン性のイオン界面活性剤、
- 25 酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定性向上剤などの平滑助剤を少量添加してもよい。

 なお、本発明で用いられる上述の油剤は、30℃での粘度が $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ であるものが好ましい。かかる粘度の範囲とすることで弾性繊維の保存中に油剤成分が揮散にくく、高い平滑性を維持することができる。なお、油

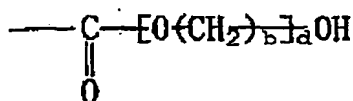
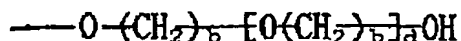
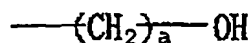
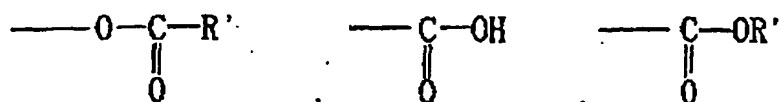
剤の30℃における粘度が $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ と高い場合には、これをニート油剤として紡糸時に付与する際には例えば加温して $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下にするのが好ましい。但し、油剤をあまり高温に加温すると得られる繊維物性に影響を及ぼし安野で、高々60℃に留めることが好ましい。

- 5 次に、上記油剤の弾性繊維への付着量は、該繊維重量を基準として好ましくは0.5～5.0重量%、より好ましくは1.0～4.0重量%であり、これにより製糸時に糸切れやスカム発生などのトラブルが起こりにくく、工程安定性が向上する。

- 10 前述した高い吸湿率及び吸水伸長率は、上記ポリエーテルエステルエラストマーに、下記一般式(1)で表される有機スルホン酸金属塩を共重合し、かつ弾性繊維の固有粘度を0.9以上とすることで、より容易に達成することができる。



- 式中、R1は芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数6～15の芳香族炭化水素基または炭素数10以下の脂肪族炭化水素基である。特に好ましいR1は、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、とりわけベンゼン環である。M1はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、jは1または2である。なかでもM1がアルカリ金属（例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム）であり、かつjが1であるものが好ましい。X1はエステル形成性官能基を示し、X2はX1と同一もしくは異なるエステル形成性官能基を示すかあるいは水素原子を示すが、エステル形成性官能基であるのが好ましい。エステル形成性官能基としてはポリエーテルエステルの主鎖または末端に反応して結合する基であればよく具体的には下記の基を挙げることができる。
- 20
- 25

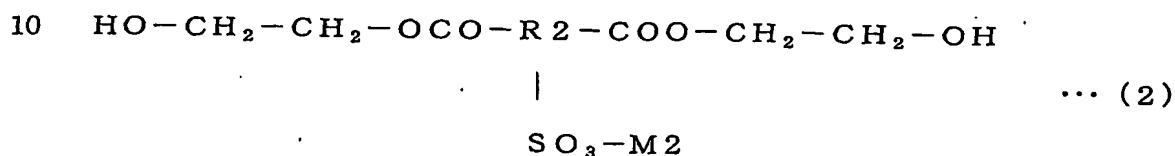


(上記式中、R' は低級アルキル基またはフェニル基を示し、a および d は 1 ～ 10 の整数を示し、b は 2 ～ 6 の整数を示す。)

- 上記一般式 (1) で表わされる有機スルホン酸金属塩の好ましい具体例として
- 5 は、3, 5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、3, 5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸カリウム、3, 5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸リチウム、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸カリウム、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸リチウム、3, 5-ジ (β-ヒドロキシエトキシカルボニル) ベンゼン
 - 10 スルホン酸ナトリウム、3, 5-ジ (β-ヒドロキシエトキシカルボニル) ベンゼンスルホン酸カリウム、3, 5-ジ (β-ヒドロキシエトキシカルボニル) ベンゼンスルホン酸リチウム、2, 6-ジカルボメトキシナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、2, 6-ジカルボメトキシナフタレン-4-スルホン酸カリウム、2, 6-ジカルボメトキシナフタレン-4-スルホン酸リチウム、2, 6-
 - 15 ジカルボキシナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、2, 6-ジカルボメトキシナフタレン-1-スルホン酸ナトリウム、2, 6-ジカルボメトキシナフタレン-3-スルホン酸ナトリウム、2, 6-ジカルボメトキシナフタレン-4, 8-ジスルホン酸ナトリウム、2, 6-ジカルボキシナフタレン-4, 8-ジスルホン酸ナトリウム、2, 5-ビス (ヒドロエトキシ) ベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム、 α -ナトリウムスルホコハク酸などをあげることができる。上記有機スルホン酸金属塩は1種のみを単独で用いても、2種以上併用してもよい。

本発明においては、下記一般式(2)で表される有機スルホン酸金属塩を共重合させることが、ポリエーテルエステルエラストマーの固有粘度を容易に0.9
 5 以上とすることができる点、さらに得られる弾性繊維の吸湿率および吸水伸長率を格段に高くできる点で好ましい。我々の研究によれば、かかる有機スルホン酸金属塩を共重合させることにより、吸水伸長率20%以上といった極めて高い水準を達成でき、より快適性に優れた布帛が容易に得られることがわかった。



式中、R₂は芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、前述した一般
 15 式(1)におけるR₁の定義と同じであり、M₂はアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、前述した一般式(1)におけるM₁の定義と同じある。かかる有機スルホン酸金属塩の好ましい具体例としては、3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸ナトリウム、3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸カリウム、3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸リチウム等が例示される。
 20

上記有機スルホン酸金属塩の共重合量は、あまり多すぎると弾性繊維の融点が低下して耐熱性、耐候(光)性、耐薬品性などが低下する傾向にあるため、ポリエーテルエステルエラストマーを構成する全酸成分を基準として0.1~20モル%の範囲とするのが好ましい。逆に、上記共重合量が少なすぎても、吸湿率および
 25 吸水伸長率が低下する傾向にあり、0.5~15モル%の範囲とするのがより好ましい。

本発明に用いるポリエーテルエステルエラストマーは、たとえば、テレフタル酸ジメチル、テトラメチレングリコールおよびポリオキシエチレングリコールを含む原料を、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させ、ビス(ω-

ヒドロキシブチル)テレフタレート及び／またはオリゴマーを形成させ、その後、重縮合触媒及び安定剤の存在下で高温減圧下にて熔融重縮合を行うことにより得ることができる。

上記のエステル交換触媒としては、ナトリウムなどのアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩、チタン、亜鉛、マンガン等の金属化合物を使用するのが好ましい。

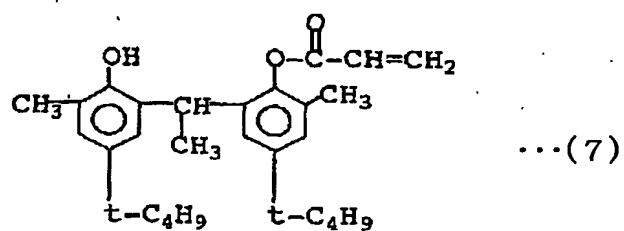
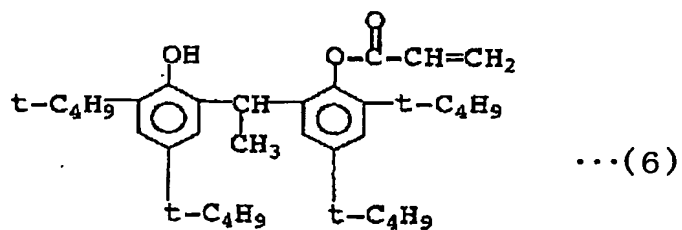
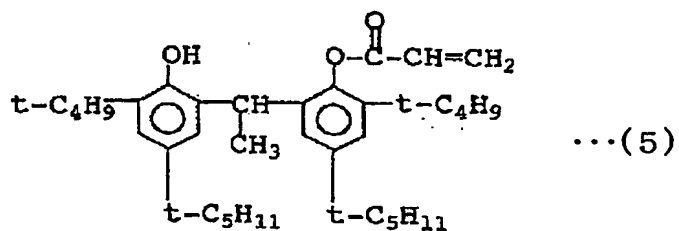
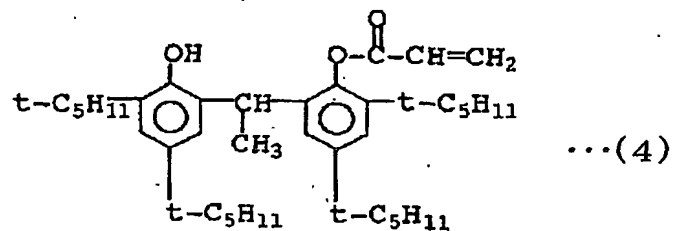
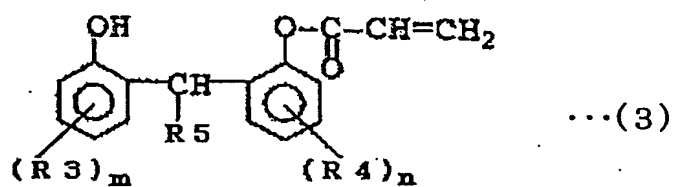
重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、コバルト化合物、錫化合物を使用するのが好ましい。触媒の使用量は、エステル交換反応、重縮合反応を進行させるために必要な量であるならば特に限定されるものではなく、また、複数の触媒を併用することも可能である。

また、上記ポリエーテルエステルには、後述するヒンダードフェノール系化合物やヒンダードアミン系化合物が添加されていることが、熔融紡糸時のポリマーの固有粘度の低下を抑制するだけでなく、得られた該弾性繊維の熱劣化、酸化劣化、光劣化などが抑制する効果をも有しており、より好ましい。

なかでも、下記一般式(3)で示される分子中に二重結合を有するヒンダードフェノール系化合物を使用することは、本発明のポリエーテルエステルエラストマーの重縮合反応を促進する効果をも持つため、高固有粘度をもつ弾性繊維が得られ易く、高い吸湿性と吸水伸長性を有するポリエーテルエステル弾性繊維を容易に製造できる点で、より好ましい。

式(3)中、置換基R₃およびR₄は、各々独立に、炭素数1～6の1価の有機基を示し、ここで置換基R₃およびR₄のいずれかあるいは両方が複数個存在するときは、複数個存在する置換基は同一であっても異なってもよく、mおよびnは各々独立に0～4の整数であり、そしてR₅は水素原子または炭素数1～5の有機基を示す。

かかる分子中に二重結合を有するヒンダードフェノール系化合物の具体例として、下記(4)～(7)の化合物を挙げることができる。なかでも下記式(4)で示されるものが、前述した高い吸湿性と吸水伸長性を有する弾性繊維が得られ易く、特に好ましい。



(上記 (4)~(7) 式で、 $t\text{-C}_5\text{H}_{11}$ は $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{t-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ であり、
 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ は $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{t-C-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ である。)

エステル交換触媒の供給は、原料調製時の他、エステル交換反応の初期の段階において行うことができる。また、安定剤の供給は、重縮合反応初期までに行うことができるが、エステル交換反応終了時に添加することが好ましい。さらに、重縮合触媒は重縮合反応工程の初期までに供給することができる。

- 5 なお、弾性繊維の固有粘度を0.9以上にする方法としては、上述した方法以外にも、ポリエーテルエステルエラストマーを固相重合する方法やポリエステルエーテルエラストマーの合成段階や熔融紡糸段階で鎖延長剤を使用する方法なども採用することができる。この際に使用する鎖延長剤の好ましい具体例としては、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)などのオキサゾリン化合物やN, N'-テ
10 レフタロイルビスカプロラクタムなどを挙げるることができる。

- 前述したように、弾性繊維が以上に述べたポリエーテルエステルエラストマーからなることに加え、弾性繊維の固有粘度が0.9以上であることが好ましい。上記の固有粘度が0.9以上では、極めて高い吸湿率および吸水伸長率を実現することができ、快適性に優れた布帛を容易に得ることができる。一方で、固有粘
15 度があまり大きくなり過ぎると製糸性が低下するだけでなく、製造コストが高くなる。このため、固有粘度は0.9~1.2の範囲にあることがより好ましい。

- 上記弾性繊維においては、破断伸度を400%以上とすることが、吸湿性を5%以上、吸水伸長率を10%以上とすることができる点、また、製織編の際に工程の僅かなブレによる断糸を少なくできる点で好ましい。上記破断伸度としては、
20 400~900%の範囲がより好ましく、さらに好ましくは400~800%の範囲である。

 また、弾性繊維の沸水収縮率を10%以上とすることが、吸湿性を5%以上、吸水伸長率を10%以上とする上でより好ましい。

- 本発明の弾性繊維は、例えば、ペレット状としたポリエーテルエステルを、紡
25 糸口金から熔融して押し出し、口金直下から少なくとも10cm、好ましくは少なくとも15cmの間は保温し、口金下直下から5m以内、好ましくは4m以内の位置で油剤を付与し、引取速度300~1200m/分、好ましくは400~980m/分で引取り、巻取ドラフト率をさらに該引取速度の1.3~1.6、好ましくは1.4~1.5で巻き取ることにより製造することができる。ただし、

巻取ドラフトが1.3未満では、ゴデットローラ間およびゴデットローラと捲取機の間において、繊維にかかる張力が不足し、繊維がゴデットローラに捲き付いて断糸してしまうため、好ましくない。上記のように、口金下を保温し、紡速をできるだけ低速に抑え、油剤付与装置までの距離が長くないようにして配向が進まないようにし、さらに引取った後の弾性繊維ができるだけ繊維が引き伸ばされないように、繊維を巻取ることができる範囲内で巻取ドラフトをできるだけ小さくして巻取ることが、吸湿率を5%以上、吸水伸長率を10%以上とする上では好ましい。かかる観点から、弾性繊維は、これを巻取った後、あるいは、引取り後連続して、延伸、あるいはさらに熱処理することは好ましくない。

- 10 一方、有機スルホン酸金属塩を実質的に共重合していないポリエーテルエステルからなる弾性繊維であっても、35℃95%RHの吸湿率が5%以上、吸水伸長率が10%以上の弾性繊維とすることができる。

すなわち、弾性繊維が示差走査型熱量計により得られるDSC曲線で2つの結晶融解ピークを有し、低温側の結晶融解ピーク高さ $Hm1$ と高温側の結晶融解ピーク高さ $Hm2$ との比 $Hm1/Hm2$ が0.6~1.2の範囲であり、かつ破断伸度が400%以上であるものは、上記のような高い吸湿率および吸水伸長率を容易に達成できる。

- 20 ポリエーテルエステルの、ハードセグメント：ソフトセグメントの比率が、重量を基準として30：70~70：30であることが好ましいことは前にも述べたが、ハードセグメントの比率を70重量%以下とすることは、 $Hm1/Hm2$ の比率を1.2以下とする上で好ましい。

上記のように、 $Hm1/Hm2$ が0.6~1.2の範囲にあるものが、高い吸湿率や吸水伸長率を示す理由としては以下のことが考えられる。2つの結晶融解ピークは、サイズが大きく異なる2つのタイプの結晶が存在することによるものと考えられ、低温側のピークがサイズの小さな結晶の融解温度ピーク、高温側のピークがサイズの大きな結晶の融解温度ピークであると推される。このことは、繊維の横断面を原子間力顕微鏡により硬軟を走査し、硬部を結晶性のハードセグメント、軟部をソフトセグメントに帰属させて考えることでほぼ確認されている。また、ポリエーテルエステルは、ソフトセグメントを構成するポリオキシエチレ

ングリコールが水分子を吸着し抱水することで吸湿性が発現しているものと考えられる。以上のことから、 $Hm1/Hm2$ が1.2以下では、サイズの小さな結晶の数が少なく、ハードセグメントを拘束する結晶架橋点数も少ないことから、ソフトセグメントの膨潤が妨げられず、十分に抱水でき、吸湿率および吸水伸長が著しく向上するためと考えられる。一方、 $Hm1/Hm2$ が0.6以上では、結晶架橋点数の低下しすぎず、繊維の伸長弾性が高く維持され、繊維物性として実用的なレベルにある。 $Hm1/Hm2$ のより好ましい範囲は0.8~1.2である。

また、2つの結晶融解ピークの温度 $Tm1$ 及び $Tm2$ が200℃以上であることが好ましく、十分な耐熱性を維持できる。一方、結晶融解ピーク温度 $Tm1$ 及び $Tm2$ が225℃以下であることが好ましく、繊維の弾性を高くすることができる。これは、 $Tm1$ 及び $Tm2$ がかかる関係にあるものは、結晶のサイズが大きくなり過ぎず、結晶架橋点数が低下し過ぎないためと考えられる。

さらに、前述したように弾性繊維の破断伸度は400%以上とすることが好ましく、より好ましくは500~1000%の範囲、さらに好ましくは600~900%の範囲である。破断伸度が400%以上において、より高い吸湿率や吸水伸張率を達成できる。また、製編・製織の際、破断伸度が十分に大きいため、工程の条件の僅かなブレによっても弾性繊維が断糸しにくくなる。

上記の2つの結晶融解ピーク温度をもつ弾性繊維は、例えば、ペレット状としたポリエーテルエステルを、紡糸口金から熔融して押し出し、口金下直下から少なくとも10cm、好ましくは少なくとも15cmの間は保温し、口金下直下から5m以内、好ましくは4m以内の位置で油剤を付与し、引取速度300~1200m/分、好ましくは400~980m/分で引取り、巻取ドラフト率をさらに該引取速度の1.0~1.2、好ましくは1.0~1.1で巻き取ることにより製造することができる。つまり、上記のように、口金下を保温し、紡速をできるだけ低速に抑え、油剤付与装置までの距離が長くないようにして配向が進まないようにし、さらに引取った後の弾性繊維ができるだけ繊維が引き伸ばされないように巻取ドラフトをできるだけ小さくして巻取ることが、小さいサイズの結晶を増やさず、前述した2つの結晶溶解ピーク高さを0.6~1.2の範囲と

する上で好ましい。かかる観点から、ポリエーテルエステル弾性繊維は、これを巻取った後、あるいは、引取り後連続して、延伸、あるいはさらに熱処理することは好ましくない。

5 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の各物性は下記の方法より測定した。

(1) 吸湿率

試料を所定の条件に調節した恒温恒湿室中に24時間調湿し、絶乾試料の重量と調湿試料の重量から次式により吸湿率を求めた。

吸湿率 (%) = (調湿試料の重量 - 絶乾試料の重量) × 100 / 絶乾試料の重量

(2) 吸水伸長率・吸湿伸長率

繊維をかせ取りし、無緊張下にて30分間沸水処理後、20℃65%RHで風乾・調湿した後に非接触の160℃環境下で無緊張下にて2分間乾熱処理した糸を20℃65%RHの環境下に24時間放置し、これに0.88×10⁻³cN/dtexの荷重を掛けて測定した糸の長さを「乾燥時の糸の長さ」とし、その後この糸を20℃に調節された軟化水中に1分間浸漬後、水中から引き上げ、繊維表面に残存している水分を20℃65%RHで風乾させた濾紙で挟み、水平な台の上に置いて1.5g/cm²の重しを乗せ2秒間放置して繊維表面の余分な水分を拭き取った後、10秒後に0.88×10⁻³cN/dtexの荷重を掛けて測定した長さを「吸水時の糸の長さ」とし、下記の式により吸水伸長率を計算した。測定は全て20℃65%RHの環境下で行った。

吸水伸長率 = (吸水時の糸の長さ - 乾燥時の糸の長さ) ÷ 乾燥時の糸の長さ × 100%

また上記と同様にして「乾燥時の糸の長さ」を測定し、その後この測定をした糸を35℃95%RHに調節された恒温恒湿室内で24時間調湿後、恒温恒湿室内で0.88×10⁻³cN/dtexの荷重を掛けて測定した長さを「吸湿時の糸の長さ」とし、下記の式により吸湿伸長率を計算した。

吸湿伸長率 = (吸湿時の糸の長さ - 乾燥時の糸の長さ) ÷ 乾燥時の糸の長さ × 1

00%

(3) 破断強度・破断伸度

20℃×65%RHに調湿された恒温恒湿室内にて、東洋ボールドウィン社製テンシロンRTM-100引張試験機を用い、引張テストをすることにより測定した。

(4) ベタツキ感、ムレ感

弾性繊維を、筒編み機を用いて132g/m²のニットとし、これを任意に選んだ5人のひじとひざにつけ、1日過ごしてもらい、ベタツキ感、ムレ感を評価した。結果をそれぞれ、ベタツキ感、ムレ感が少ない(少)、大きい(大)で示した。

(5) 結晶融解ピーク温度T_{m1}、T_{m2}

示差走査型熱量計(TA Instrument社2920型DSC)を用い、窒素気流下20℃/分の昇温速度で走査して測定した。そして、2つの結晶融解ピークのうち、低温側のピーク温度をT_{m1}、高温側のピーク温度をT_{m2}とした。

(6) 結晶融解ピーク高さの比H_{m1}/H_{m2}

上記の2つの結晶融解ピークのうち、低温側(ピーク温度T_{m1}側)及び高温側(ピーク温度T_{m2}側)の、ベースラインからの結晶融解ピークトップまでの高さを測定し、それぞれH_{m1}、H_{m2}とし、その比H_{m1}/H_{m2}を求めた。

[実施例1]

ジメチルテレフタレート100重量部、3,5-ジ(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)ベンゼンスルホン酸ナトリウムの40重量%エチレングリコール溶液23重量部(全酸成分に対して5.0モル%)、ポリオキシエチレングリコール(数平均分子量4000)113.4重量部、1,4-ブタンジオール73.5重量部(全酸成分の1.4モル倍)および触媒としてテトラブチルチタネート0.4重量部を反応槽に仕込み、内温200℃でエステル交換反応を行った。理論量の約80%のメタノールが留出した時点で前述したヒンダードフェノール系化合物(4)0.4重量部を添加した後、昇温、減圧による重縮合反応を開始した。重縮合反応は約30分かけて30mmHgとし、さらに30分かけて3mmHgとし、以後1mmHgの真空下で内温250℃にて200分間反応を行い、その

得られたポリエーテルエステルエラストマーを230℃で溶融し、紡糸口金より吐出量3.05g/分で押出した。この際、口金直下から9cmを保温した。この溶融ポリマーに口金下3mの位置で、30℃における粘度が $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ のポリジメチルシロキサン100%からなる油剤を繊維重量を基準として3.0重量%付与し、ゴデットローラで510m/分で引取り、さらに750m（巻取ドラフト1.47）で巻き取って44デシテックス/1フィラメントのポリエーテルエステル弾性繊維を得た。結果を表1に示す。

次に上記弾性繊維を、筒編み機を用いて132g/m²のニットとした。このニットを20℃65%RHの環境下に24時間放置した後と、さらにこれを20℃軟化水中に1分間浸漬し水から取り出しニット表面に付着している水分を濾紙で挟んで取り除いた後とで、それぞれのニットの目開きを観察した。その結果、軟化水中に浸漬した後では、ニットの目開きが大きくなっているのが確認できた。

[実施例2]

ポリオキシエチレングリコール（数平均分子量4000）に代えて、ポリオキシエチレングリコール（数平均分子量2000）を使用する以外は実施例1と同様に行い、固有粘度が1.16の弾性繊維を得た。結果を表1に示す。

[実施例3]

ポリオキシエチレングリコール（数平均分子量4000）の共重合量割合をハードセグメント/ソフトセグメントの重量比率が60/40重量%となるように変えた以外は実施例1と同様に行い、固有粘度が1.12のポリエーテルエステル弾性フィラメントを得た。結果を表1に示す。

[実施例4]

5-Naスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルエステル（3,5-ジ（β-ヒドロキシエトキシカルボニル）ベンゼンスルホン酸ナトリウムに同じ）の共重合量を、ポリエーテルエステルエラストマーを構成する全酸成分に対して2.0モル%とした以外は実施例1と同様に行い、固有粘度が1.18のポリエーテルエステル弾性フィラメントを得た。結果を表1に示す。

[比較例1]

5-Naスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルエステル（3,5-ジ（β-

- ヒドロキシエトキシカルボニル) ベンゼンスルホン酸ナトリウムに同じ) に代えて、5-Na スルホイソフタル酸ジメチルを使用した以外は実施例 1 と同様に合成反応を行って固有粘度が 1.10 のポリエーテルエステルエラストマーを得た。このポリエーテルエステルエラストマーを用いて、以下実施例 1 と同様に熔融紡糸を行った。結果を表 1 に示す。

[実施例 5 及び比較例 2]

紡糸速度、巻取速度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして弾性繊維を得た。結果を表 1 に示す。

[比較例 3]

- 10 実施例 1 と同一の方法で得た弾性繊維を、2つの非加熱ローラ間で、延伸倍率 2.0 倍で延伸を施し、巻取り弾性繊維を得た。結果を表 1 に示す。

[実施例 6]

- 15 実施例 1 で得られた弾性繊維を、経密度 52 本/2.54 cm、緯密度 60 本/2.54 cm の丸編み (スムーズ) とし、これを脇の下と胸部に用いた、男性用下着及びスポーツウェア (何れも上半身) を作成した。これらの下着及びスポーツウェアをそれぞれ 5 人に着用してもらい 2 時間運動してもらったが、何れも、上記弾性繊維を用いていないものに比べ、ベタツキ感、むれ感が少なく、快適性に優れていた。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ソフト成分(ポリオキシエチレングリコール)比率	50	50	40	50	50	50	50	50
ポリオキシエチレングリコールの平均分子量	4000	2000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
有機スルホン酸金属塩の共重合量(モル%)	5.0	5.0	5.0	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0
固有粘度	1.07	1.16	1.12	1.18	1.07	0.81	1.07	1.07
紡糸速度(m/分)	510	510	510	510	770	510	600	510
巻取速度(m/分)	750	750	750	750	1000	750	750	750
巻取ドラフト	1.47	1.47	1.47	1.47	1.30	1.47	1.25	1.47
延伸	無	無	無	無	無	無	—	有
強度(cN/dtex)	0.60	0.65	0.74	0.63	0.64	0.58	ゴデットローラに捲付き、断糸	1.20
伸度(%)	568	534	435	604	487	430		250
沸水収縮率(%)	20.8	15.3	18.8	16.5	25.3	9.7		35.4
35℃95%RH吸湿率(%)	31.3	26.5	23.6	26.4	27.6	27.3		23.3
吸水伸長率(%)	25.2	18.6	16.4	18.1	21.6	7.9		8.7
吸水時の目開き	大	大	大	大	大	小		小
ベタツキ感	少	少	少	少	少	大		大
むれ感	少	少	少	少	少	大		大

[実施例 7]

- 5 ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート(49.8重量部)、ソフトセグメントとして分子量4000のポリオキシエチレングリコール(50.2重量部)からなるポリエーテルエステルを、230℃で熔融し、紡糸口金より吐出量3.05g/分で熔融押出した。この際、口金直下から9cmを保温した。この
- 10 熔融ポリマーに口金下3mの位置で、30℃における粘度が $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ のポリジメチルシロキサン100%からなる油剤を繊維重量を基準として3.0重量%付与し、ゴデットローラで705m/分で引取り、さらに750m/分(巻取ドラフト1.06)で捲取って、40デニール/1フィラメントの弾性繊維を

得た。結果を表 2 に示す。

弾性繊維を 132 g/m^2 のニットとし、これを 20°C $65 \text{ RH}\%$ の環境に 24 時間放置した後と、さらにこれを 35°C $95 \text{ RH}\%$ の恒温恒湿室中に 24 時間放置した後でニットの目開きをそれぞれ観察したが、 35°C $95 \text{ RH}\%$ では空隙が
5 大きくなっているのが確認できた。

さらに、上記とは別に準備した 132 g/m^2 のニットを、 20°C $65 \text{ RH}\%$ の環境下に 24 時間放置した後と、 20°C に調節された軟化水中に 1 分間浸漬し水中から引き上げ、ニット表面に残存している水分を濾紙で挟んでとった後で、ニットの目開きをそれぞれ観察したが、軟化水中に浸漬した後は空隙が大きくなっ
10 ているのが確認できた。

〔実施例 8～11、比較例 4〕

ポリオキシエチレングリコールの比率、紡糸速度、巻取速度を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 7 と同様にして弾性繊維を得た。結果を表 2 に示す。

さらに実施例 7 と同様にして、吸湿前後、吸水前後のニットの目開きをそれぞれ観察したが、実施例 8～11 は実施例 7 と同様に空隙が大きくなっているのが
15 確認されたが、比較例 4 は空隙がほとんど変化しなかった。

〔実施例 12〕

実施例 7 で得られた弾性繊維を用いて、実施例 6 と同様にして男性用下着及びスポーツウェアを作成し着用評価したが、何れも、上記弾性繊維を用いていな
20 いものに比べ、ベタツキ感、むれ感が少なく、快適性に優れていた。

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 4
ポリオキシエチレングリコール の比 (重量%)	50.2	59.7	69.5	65.0	50.2	10.0
紡糸温度 (°C)	230	230	230	230	230	230
紡糸速度 (m/分)	705	705	705	475	925	705
巻取速度 (m/分)	750	750	750	500	1000	750
巻取ドラフト	1.06	1.06	1.06	1.05	1.08	1.06
延伸	無	無	無	無	無	無
Tm1 (°C)	204	202	200	201	205	220
Tm2 (°C)	217	215	214	215	217	226
Hm1/Hm2	1.01	0.95	0.82	0.61	1.19	3.56
強度 (cN/dtex)	0.67	0.56	0.45	0.43	0.73	1.24
伸度 (%)	816	845	915	928	745	242
20°C65RH% 吸湿率 (%)	2.8	3.5	4.8	3.8	2.6	0.7
35°C95RH% 吸湿率 (%)	22.9	25.4	32.3	29.5	22.3	3.6
吸湿率の差 (%)	20.1	21.9	27.5	25.7	19.7	2.9
吸水伸長率 (%)	17.6	18.9	19.6	19.4	16.4	1.4
吸湿伸長率 (%)	12.9	13.5	17.1	14.4	13.2	0.9
ベタツキ感	少	少	少	少	少	大
むれ感	少	少	少	少	少	大

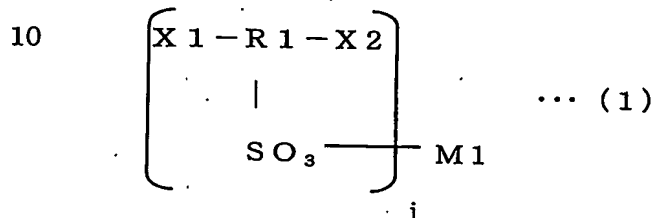
産業上の利用可能性

- 5 本発明の弾性繊維は、ポリエーテルエステルからなるためリサイクル性に優れている。また、本発明の弾性繊維は、吸放湿性が良好であり、吸放水により可逆的に伸縮するため、吸放水により布帛の目開きが変化する自己調節機能を発現し、快適性に優れた布帛を得ることができる。このため、上記弾性繊維を衣料とし、特にスポーツ衣料、インナー、裏地、ストッキング、靴下など用途で優れた性能
- 10 を発揮する。

請 求 の 範 囲

1. ポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーからなる弾性繊維であって、35℃95%RHでの吸湿率が5%以上、吸水伸長率が10%以上であることを特徴とするポリエーテルエステル弾性繊維。

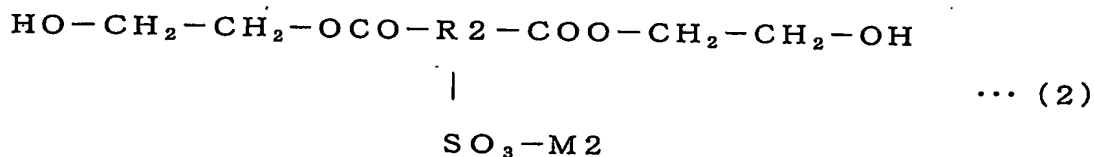
2. ポリエーテルエステルエラストマーに、下記一般式(1)で表される有機スルホン酸金属塩が共重合されており、かつ弾性繊維の固有粘度が0.9以上である請求項1記載のポリエーテルエステル弾性繊維。



(式中、R1は芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基、X1はエステル形成性官能基、X2はX1と同一もしくは異なるエステル形成性官能基あるいは水素原子、M1はアルカリ金属またはアルカリ土類金属、jは1または2を示す。)

3. 弾性繊維の沸水収縮率が10%以上である請求項2に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

4. 有機スルホン酸金属塩が、下記一般式(2)で表される化合物である請求項2に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。



(式中、R2は芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基、M2はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)

5. 有機スルホン酸金属塩の共重合量が、ポリエーテルエステルエラストマーを構成する酸成分を基準として0.1~20モル%の範囲である請求項2に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

6. 弾性繊維が示差走査型熱量計により得られるDSC曲線で2つの結晶融解

ピークを有し、低温側の結晶融解ピーク高さ H_{m1} と高温側の結晶融解ピーク高さ H_{m2} との比 H_{m1}/H_{m2} が 0.6 ~ 1.2 の範囲であり、破断伸度が 40 % 以上である請求項 1 記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

5 7. 2つの結晶融解ピークの、低温側の結晶融解ピーク温度 T_{m1} と高温側の結晶融解ピーク温度 T_{m2} が、下記式を満足する請求項 6 に記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

$$200^{\circ}\text{C} \leq T_{m1} < T_{m2} \leq 225^{\circ}\text{C}$$

10 8. ハードセグメント：ソフトセグメントの比率が、重量を基準として 30 : 70 ~ 70 : 30 の範囲である請求項 1、2、6 のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維。

15 9. 弾性繊維の表面に、該繊維重量を基準として 0.5 ~ 5.0 重量%の油剤が付着しており、該油剤において、鉱物油、シリコーン及び脂肪族エステルからなる群より選らばれる少なくとも 1 種の平滑剤が該油剤の 70 ~ 100 重量%を、エーテル系又はエステル系のノニオン界面活性剤が該油剤の 0 ~ 30 重量%を占めている請求項 1、2、6 のいずれかに記載のポリエーテルポリエステル弾性繊維。

10 10. 油剤の 30℃における粘度が、 $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ である請求項 9 記載のポリエーテルポリエステル弾性繊維。

20 11. 請求項 1、2、6 のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維を少なくとも一部に用いてなる布帛。

12. 請求項 1、2、6 のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維を少なくとも一部に用いてなる衣料。

25 13. 請求項 1、2、6 のいずれかに記載のポリエーテルエステル弾性繊維を少なくとも一部に用いてなる下着、スポーツウェア、裏地、ストッキング、靴下。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D01F6/62, 84, 86, 92

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-337923 A (Teijin Ltd.),	1, 6-8
Y	24 December, 1996 (24.12.96),	9, 10
A	Claims; Par. Nos. [0014], [0029] (Family: none)	2-5, 11-13
Y	JP 8-209459 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha),	9, 10
	13 August, 1996 (13.08.96), Claims (Family: none)	
A	JP 62-231063 A (Toray Industries, Inc.),	1-13
	09 October, 1987 (09.10.87), Claims (Family: none)	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2004 (21.09.04)

Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008940

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 48-10346 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 February, 1973 (09.02.73), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 2000-73232 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims (Family: none)	1-13
E, A	JP 2003-335929 A (Teijin Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Claims (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008940

Claim 1 relates to an elastic fiber which is made of a polyether elastomer comprising polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and has the properties of "moisture absorption of 5% or above at 35°C and 95% RH and elongation on water absorption of 10% or above". Although claim 1 includes all elastic fibers which are made of a polyether elastomer comprising polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and have the above properties, only such elastic fibers having hard segment/soft segment ratios falling within the range of 30 : 70 to 70 : 30 by mass are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Thus, claim 1 is inadequately supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

Further, the scope of elastic fibers made of a polyether elastomer comprising polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and having the properties of "moisture absorption of 5% or above at 35°C and 95% RH and elongation on water absorption of 10% or above" cannot be defined even in view of the common general technical knowledge at the time of filing. Thus, claim 1 does not satisfy the requirement of clearness provided for in PCT Article 6.

Additionally, in claims 6 and 7, the elastic fiber is specified by the features as to "ratio of crystal-fusion peak height on the lower temperature side to crystal-fusion peak height on the higher temperature side, i.e., H_{m1}/H_{m2} " and "crystal-fusion peak temperature on the lower temperature side, i.e., T_{m1} , and crystal-fusion peak temperature on the higher temperature side, i.e., T_{m2} ", and claims 6 and 7 include all elastic fibers which are made of a polyether elastomer comprising polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and specified by the above features. However, only such elastic fibers having hard segment/soft segment ratios falling within the range of 30: 70 to 70 : 30 by mass are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Thus, claims 6 and 7 are inadequately supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

Further, the scope of elastic fibers made of a polyether elastomer comprising polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and specified by the above features as to "ratio of crystal-fusion peak height on the lower temperature side to crystal-fusion peak height on the higher temperature side, i.e., H_{m1}/H_{m2} " and "crystal-fusion peak temperature on the lower temperature side, i.e., T_{m1} , and crystal-fusion peak temperature on the higher temperature side, i.e., T_{m2} " cannot be defined even in view of the common general technical knowledge at the time of filing. Thus, claim 1 doesn't satisfy the requirement of clearness provided for in PCT Article 6.

Accordingly, this search has been made only on elastic fibers which are made of the polyether elastomers specifically disclosed in the description, that is, polyether elastomers which comprise polybutylene terephthalate as the hard segment and polyoxyethylene glycol as the soft segment and have hard segment/soft segment ratios falling within the range of 30 : 70 to 70 : 30 by mass.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/62, 84, 86, 92

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-337923 A (帝人株式会社), 1996. 12. 24, 特許請求の範囲, 段落【0014】, 段落【0029】 (ファミリーなし)	1, 6-8
Y		9, 10
A		2-5, 11-13
Y	JP 8-209459 A (日本エステル株式会社), 199 6. 08. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 2004

国際調査報告の発送日

12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-231063 A (東レ株式会社), 1987. 1 0. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 48-10346 A (東洋紡績株式会社), 1973. 0 2. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-73232 A (日本エステル株式会社), 20 00. 03. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
E, A	JP 2003-335929 A (帝人株式会社), 2003. 11. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

請求の範囲第1項は「35℃95%RHでの吸湿率が5%以上、吸水伸張率が10%以上」という性質で規定された、ポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエラストマーからなる弾性繊維に関する。この第1項は上記の性質のポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエラストマーからなる弾性繊維の全てを包含するが、PCT第5条の意味において開示されているのは、ハードセグメント：ソフトセグメントの比率が、質量を基準として30：70～70：30の範囲の物に限られ、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認める。

また上記の「35℃95%RHでの吸湿率が5%以上、吸水伸張率が10%以上」については、出願時の技術常識を勘案しても含まれるポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエラストマーからなる弾性繊維の範囲を特定できないから、第1項はPCT第6条の明確性の要件も欠いている。

また同じく第6, 7項では「低温側の結晶融解ピーク高さ H_{m1} と高温側の結晶融解ピーク高さ H_{m2} との比 H_{m1}/H_{m2} 」「低温側の結晶融解ピーク温度 T_{m1} と高温側の結晶融解ピーク温度 T_{m2} 」という性質で当該弾性繊維を規定し、これらの各項では上記の性質のポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエラストマーからなる弾性繊維の全てを包含するが、PCT第5条の意味において開示されているのは、ハードセグメント：ソフトセグメントの比率が、質量を基準として30：70～70：30の範囲の物に限られ、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠く物と認める。

また上記「低温側の結晶融解ピーク高さ H_{m1} と高温側の結晶融解ピーク高さ H_{m2} との比 H_{m1}/H_{m2} 」「低温側の結晶融解ピーク温度 T_{m1} と高温側の結晶融解ピーク温度 T_{m2} 」については、出願時の技術常識を勘案しても含まれるポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエラストマーからなる弾性繊維の範囲を特定できないから、第1項はPCT第6条の明確性の要件も欠いている。

したがって、調査はポリブチレンテレフタレートとポリオキシエチレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエラストマーからなる弾性繊維のうち、明細書に具体的に記載されたハードセグメント：ソフトセグメントの比率が、質量を基準として30：70～70：30の範囲のものについて行った。